侍金敏, 冯廷建, 付鹏飞,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定金属硫化矿中的稀散元素[J]. 岩矿测试,2019, 38(6):631-639.

SHI Jin – min, FENG Ting – jian, FU Peng – fei, et al. Determination of Dispersed Elements in Metal Sulfide Ores by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry Using Microwave Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6):631-639.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201805300066]

微波消解 – 电感耦合等离子体质谱法同时测定金属硫化矿中 的稀散元素

侍金敏1, 冯廷建2, 付鹏飞1, 汤勇武3, 陈大林3, 张春翔2, 燕娜1*

(1. 兰州海关技术中心, 甘肃 兰州 730010;

2. 中国检验认证集团甘肃有限公司, 甘肃 兰州 730010;

3. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要:铜精矿、镍精矿和锌精矿是金属硫化矿物,且为大宗进口商品,准确分析其中的稀散元素有利于矿物 的综合利用。这类矿物中的稀散元素含量极低,各元素性质各异,尤其 Ge 和 Se 在湿法消解中由于挥发损失 而无法准确定值,很难进行多种元素的同时测定,传统的方法需要通过预先分离富集,采用不同的仪器进行 测定。本文以铜精矿、锌精矿和镍精矿为代表性硫化矿,采用微波消解对样品进行密闭前处理,电感耦合等 离子体质谱法(ICP - MS)测定稀散元素含量,实现了多种元素的同时测定。条件实验表明在同时检测镓、 锗、硒、镉、铟、碲、镧、铊的过程中,总固溶量、内标、质谱干扰消除的条件对三种金属硫化矿均一致,只是前处 理过程中用酸的选择有些差异。硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸 - 过氧化氢体系适合于测定镍精矿和锌精矿中的 Ga、 Ge、Se、Cd、In、Te、La、Tl 和铜精矿中的 Ga、Ge、Se、Cd、In、La、Tl,各元素的回收率在 85.5% ~116.6% 之间; 王水溶样法更适合测定铜精矿中的 Te。

关键词: 镍精矿; 铜精矿; 锌精矿; 稀散元素; 酸溶; 王水; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法 要点:

(1) 微波消解-ICP-MS 法实现了金属硫化矿中多种稀散元素的同时测定。

(2) 总固溶量、内标、质谱干扰消除的条件在三种金属硫化矿中的影响均一致。

(3) 前处理酸的选择是微波消解-ICP-MS测定金属硫化矿的关键。

中图分类号: 0657.63; P578.15 文献标识码: B

镓锗硒镉铟碲镧铊均属于稀散元素。稀散元素 的地球化学特征普遍具有亲石性和亲硫性,亲石性 决定了它们与岩石结合的分散,绝大部分以杂质状 态分散伴生于有色金属、煤及铁矿等物质中;亲硫性 决定了它们在金属硫化矿物中的富集^[1]。铜精矿、 镍精矿及锌精矿均为金属硫化矿物,是国家的大宗进口商品,对其中稀有分散元素的准确快速分析,有利于矿物的综合利用,且有助于企业获得高附加值的产品,提高经济效益。

由于稀散元素在矿石中的含量极低,目前关于

E – mail: nianyue912@163. com_{\circ}

收稿日期: 2018-05-30;修回日期: 2019-04-01;接受日期: 2019-07-16

基金项目:国家质检总局科技计划项目"进口铜阳极泥检测鉴定及风险评估研究"(2017IK057);甘肃局科技计划项目"金属 硫化矿中稀散元素的电感耦合等离子体质谱法研究"(2014GK004);国家质检总局科研项目"进出口含镍原料元 素普查及相关检测技术研究"(2013IK001)

作者简介:侍金敏,硕士,工程师,从事有色金属矿产品光谱分析工作。E-mail: shijinmin@163.com。

通信作者:燕娜,博士,高级工程师,研究方向为光谱及质谱分析技术在有色金属矿产品中的应用。

稀散元素的分析主要是通过沉淀、溶剂萃取、离子交换、巯基棉分离、液膜提取以及氢化物发生^[2]等方法分离富集后,采用不同的检测方法分别进行测定。 这些检测方法主要有分光光度法、电化学法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法^[3]、电感耦合等离子体 发射光谱法^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)^[5-9]等。金属硫化矿中稀散元素的检测方法 中,已有文献报道采用原子荧光光谱法^[10]测定铜精 矿中的硒、碲,采用 ICP - MS 法测定锌精矿和铅精 矿中的铊^[11-12]及锌精矿中的铟和锗^[13]。

采用预先分离富集技术进行测定的方法不仅过 程复杂繁琐,不能实现多目标元素的同时测定。微 波消解技术具有试剂消耗少、样品分解完全、挥发性 元素损失小等特点^[14-15],ICP-MS具有检出限低、 灵敏度高、精密度好、线性范围宽、可以多元素同时 测定等优点^[16-19]。本文将微波消解样品处理技术 和 ICP-MS 分析测试技术相结合,用于检测以铜精 矿、锌精矿和镍精矿为代表的金属硫化矿中的 8 种 稀散元素(Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、La 和 Tl)。通过详 细比较前处理酸溶体系、总固溶量、内标、质谱干扰 消除等实验条件,拟建立一种普适性强、可适用于各 类金属硫化矿的分析方法,提高检测效率。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

电感耦合等离子体质谱仪(ELAN DRC - e型, 美国 PerkinElmer 公司)。工作条件为:功率1100W, 冷却气(Ar)流量 15.0L/min,辅助气(Ar)流量 1.2L/min,雾化气(Ar)流量 0.82L/min,采样锥 (Ni)孔径1.1mm,截取锥(Ni)孔径0.9mm,测量方 式为跳峰,扫描次数20次,停留时间/通道10ms,每 个质量通道数为3,总采集时间60s。

微波消解仪(Multiwave 3000 型,奥地利 Anton Paar 公司)。工作程序为:步骤一,在 10min 内将功 率升至 800W,保持 10min;步骤二,在 10min 内将功 率由 800W 升至 1500W,保持 30min。

1.2 标准溶液和主要试剂

1000mg/L的Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、La和Tl单 元素标准储备溶液(中国计量科学研究院)。

硝酸(高纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、盐酸(CMOS级,江阴市江化微电子材料有限公司)、氢氟酸(优级纯,天津市化学试剂研究所)、过氧化氢(优级纯,天津市政成化学制品有限公司)。

实验用水为二级水。

— 632 —

1.3 样品分解方法

从近几年实验室检测的进口铜精矿、镍精矿、锌 精矿中,筛选出稀散元素含量水平不同的、具有代表 性的样品为实验对象。

1.3.1 铜精矿

将试样于 105℃烘 2h。称取烘干的试样 0.1g (精确至 0.0001g)于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5mL 现配王水,待剧烈反应停止后,加盖套,置于转 盘中,放入炉腔内,按照设定的溶样程序(1.1节)和 仪器操作规程启动微波消解仪。待消解反应结束, 冷却后取出聚四氟乙烯罐,将罐内物用水冲洗并转 移至 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,静 置。随同做空白实验。用 ICP – MS 仪在选定的条 件下(1.1节)进行测试。

1.3.2 镍精矿和锌精矿

将试样于 105℃烘 2h。称取烘干的试样 0.1g (精确至 0.0001g)于聚四氟乙烯消解罐中,依次加 入 6mL 硝酸、2mL 盐酸和 2mL 氢氟酸,放置半小时 后,逐滴缓慢加入 2mL 双氧水(因反应剧烈,双氧水 加入时务必逐滴滴加,并做好防护),加入 100µL 25mg/L 铑和钍的混合标准溶液,放置半小时待剧烈 反应停止后,加盖套,置于转盘中,放入炉腔内,按照 设定的溶样程序(1.1节)和仪器操作规程启动微波 消解仪。待消解反应结束,冷却后取出聚四氟乙烯 罐,将罐置于赶酸装置中,于 140℃ 赶酸至近干,加 入 10mL 50% 的硝酸加热溶解盐类,随后用水冲洗 并转移至 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀, 静置。随同做空白实验。用 ICP – MS 进行测试。

2 结果与讨论

湿法消解是在硝酸和盐酸溶样的基础上,基于 分析元素及矿种不同,添加溴、氟化氢铵、硫酸或高 氯酸等用于样品的彻底消解^[20]。尽管湿法消解所 用电热板的普及程度较高,但是在本文待测元素中, 对于 Ge,在含有盐酸及 Cl⁻的溶液体系中,温度高 于 86℃时, Ge⁴⁺ 与盐酸中的 Cl⁻形成易挥发的 GeCl₄而损失,导致 Ge 无法准确测定^[21-23];Se 元素 要求在样品前处理中低温消解,温度不宜掌握,且在 高于 150℃时将有损失^[24]。本研究组的预实验结 果也显示,Ge 和 Se 在湿法消解中由于挥发损失而 导致回收率接近 0,无法定值。碱熔法的分解能力 强,但熔样会引入大量的盐类和因坩埚材料损耗而 带入其他杂质,采用 ICP – MS 测定会导致固溶量增 大,检测信号波动严重从而使测量准确度变差。故 本文洗用微波消解技术作为分析金属硫化矿中8种 稀散元素的前处理方法。

2.1 金属硫化矿样品前处理酸溶体系的预选择

在预实验中发现,使用 5mL 盐酸 - 硝酸 (体积 比3:2)处理镍精矿和锌精矿,样品不能很好地消 解。基于此,进一步测试了以下6种消解试剂对不 同来源的铜精矿、镍精矿和锌精矿的消解效果。

1#消解试剂:10mL 硝酸 - 盐酸 - 过氧化氢 (体积比3:1:1)。

2#消解试剂:10mL 硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸(体积 比3:1:1)。

3#消解试剂:10mL 硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸(体积 比1:3:1)。

4#消解试剂:12mL 硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸 - 过氧 化氢(体积比3:1:1:1)。

5#消解试剂:12mL 硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸 - 过氧 化氢(体积比1:3:1:1)。

6#消解试剂:8mL 硝酸-盐酸(体积比3:1)。

2.1.1 镍精矿

本项目组前期研究结果^[25]确定,12mL 硝酸 -盐酸-氢氟酸-过氧化氢(体积比3:1:1:1)作 为镍精矿的前处理试剂。基于前期已进行了详细讨 论,本文不再赘述。

2.1.2 铜精矿

本项目组在前期测定了铜精矿中的稀散元素, 较优的前处理酸溶体系为5mL盐酸-硝酸(体积比 3:2)^[26]。但为了系统比较,本项目组进一步测试 了采用12mL硝酸-盐酸-氢氟酸-过氧化氢(体 积比3:1:1:1)处理铜精矿,测定其中稀散元素的 方法学参数:线性范围、相关系数、检出限、相对标准 偏差(RSD)、回收率,分析结果列于表1。

将表1数据与前期采用5mL盐酸-硝酸(体积 比3:2)溶样的研究结果^[26]进行对比,列于表2中。 从检出限比较,硝酸-盐酸-氢氟酸-过氧化氢四 酸溶样法的检出限明显高于盐酸 - 硝酸(3:2)溶 样法,原因可能在干四酸引入了更多的酸而导致检 出限较高,但即使较高的检出限也满足目前产业的 要求。从精密度比较,四酸溶样法中各元素的 RSD 小于 2.7%, 盐酸 - 硝酸(3:2) 溶样法中除 Se 以 外,各元素的 RSD 在 2.7%~6.2%, 四酸溶样法的 RSD 低干盐酸 - 硝酸(3:2)溶样法,原因可能一是 四酸的体系更稳定,溶样更完全;二是同时引入的内 标法增加了体系的稳定性。从回收率比较,四酸溶 样法中除 Te 的回收率为 120%,其他元素的回收率 在98.0%~105.7%之间。盐酸-硝酸(3:2)溶样 法未测定 Cd,其他元素的回收率在 80.2% ~ 111.9%,其中 Te 的回收率为 84.3%。一般来说, 回收率在80%-110%较好。综合而言,四酸溶样 法更适合铜精矿中 Ga、Ge、Se、Cd、In、La 和 TI 的测 定,盐酸-硝酸(3:2)溶样法更适合铜精矿中Te的 测定。

2.1.3 锌精矿

测试了6种消解试剂对3个锌精矿国家标准物 质(分别用A、B、C表示)的消解效果。测定结果如 图1所示。可以直观地看出,样品A采用2.1节中 的4#消解试剂,Ga、Ge、Se、Te、La、Tl 测定值明显较 高, In 用6种消解试剂的测定值基本一致;样品 B 采用2#、3#、4#、5#试剂消解时测定值相差不大,4# 略高:样品C采用6种消解试剂均可。因此,4#消解 试剂可以最大化适用于各类锌精矿样品。

表 1 硝酸 – 盐酸 – 氢氟酸 – 过氧化氢处理铜精矿的方法线性范围、检出限、精密度和回收率

Table 1 Linear ranges, detection limits, precision and recovery of the method for copper concentrates treated with HNO₃ - HCl - HF $-H_2O_2$ system

* × #/				Dab	回收率(%)			
稀散 元素	回归方程	相夫 系数	线性范围 (ng/mL)	检出限 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	RSD (%)	加标量 0.025µg	加标量 0.05µg
Ga	y = 0.0161x + 0.0034	0.9999	0.050 ~ 100.0	0.2	2.80	0.6	99.5	95.2
Ge	y = 0.0075x - 0.0007	0.9999	0.050 ~ 100.0	0.02	0.74	2.7	101.9	97.2
Se	y = 0.00027x + 0.00147	0.9991	0.50~500.0	1.00	102.96	0.8	105.7	99.6
Cd	y = 0.0035x + 0.0024	0.9999	0.050 ~ 100.0	0.03	7.53	0.9	104.2	101.6
In	y = 0.0480x - 0.0053	0.9999	0.050 ~ 100.0	0.002	1.73	1.5	99.0	95.2
Те	y = 0.0029x + 0.0016	0.9999	0.050 ~ 100.0	0.05	5.82	2.1	120.0	114.7
La	y = 0.0547x + 0.0021	0.9999	0.050 ~ 100.0	0.03	16.39	0.5	99.9	91.5
Tl	y = 0.0298x + 0.0386	0.9999	0.050 ~ 100.0	0.04	0.60	1.8	98.0	94.2

在4#消解试剂条件下,对方法的线性范围、检 测限、精密度、回收率进行了考察,结果列于表3。 Te 测定结果的相对标准偏差(RSD)为9.8%,其余 元素的 RSD 在 0.1% ~ 5.2% 之间,采用不同含量进 行加标回收实验,各元素的加标回收率均在85.5% ~116.6%之间,说明该方法具有较高的精密度和准 确度。

表2 盐酸 - 硝酸(3:2)和硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸 - 过氧化 氢处理铜精矿的方法检出限、精密度和回收率比较

Table 2 Comparison of detection limits, precision and recovery of the method for copper concentrate treated with HCl - HNO₃ (3 : 2) and HNO₃ - HCl - HF - H₂ O₂ system

	盐酸 -	- 硝酸(3	:2)	硝酸-盐酸-氢氟酸-过氧化氢			
稀散 元素	检出限 (mg/kg)	RSD (%)	回收率 (%)	检出限 (mg/kg)	RSD (%)	回收率 (%)	
Ga	0.08	2.7	90.4	0.2	0.6	99.5	
Ge	0.04	4.6	98.9	0.02	2.7	101.9	
Se	1.30	13.4	111.9	1.00	0.8	105.7	
Cd	-	-	-	0.03	0.9	104.2	
In	0.005	2.9	91.8	0.002	1.5	99.0	
Те	0.03	3.9	84.3	0.05	2.1	120.0	
La	0.01	4.4	80.2	0.03	0.5	99.9	
Tl	0.005	6.2	97.9	0.04	1.8	98.0	

2.1.4 金属硫化矿中稀散元素测定前处理酸的比对

通过以上研究结果表明,12mL 硝酸 - 盐酸 - 氢 氟酸-过氧化氢(体积比3:1:1:1)适合于镍精 矿和锌精矿中 Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、La、Tl 和铜精矿 中Ga、Ge、Se、Cd、In、La、Tl的测定,盐酸-硝酸 (3:2)更适合铜精矿中Te的测定。在所选择的



Table 3

- 634 —





Analytical results of the target elements in A, B, C Fig. 1 sample dissoluted with six digestion reagents

able 3	e 3 Linear ranges, detection limits, precision and recovery of the method for zinc concentrates analysis							
							回收率(%)	
稀散 元素	回归方程	相关系数	线性范围 (ng/mL)	检出限 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	RSD (%)	Ga、Ge、Se 加标量 5µg,其余元素 加标量0.1µg	Ga、Ge、Se 加标量 10µg,其余元素 加标量 0.2µg
Ga	y = 0.0174x - 0.0024	0.9999	$0.050 \sim 100.0$	0.80	171.62	0.1	116.6	110.6
Ge	y = 0.0078x + 0.00005	0.9999	$0.050 \sim 100.0$	0.05	72.72	5.2	113.6	91.3
Se	y = 0.00030x - 0.00028	0.9999	0.50~500.0	2.00	24.21	2.1	108.7	113.2
In	y = 0.0521x - 0.0076	0.9999	$0.050 \sim 100.0$	0.01	2.16	2.5	96.8	99.4
Те	y = 0.0033x - 0.0005	0.9999	$0.050 \sim 100.0$	0.40	0.11	9.8	109.7	115.5
La	y = 0.0590x - 0.0056	0.9999	$0.050 \sim 100.0$	0.10	2.47	2.3	85.5	89.8
Tl	y = 0.0293x - 0.0026	0.9999	$0.050 \sim 100.0$	0.05	0.89	1.8	102.8	102.3

四酸溶样试剂中,硝酸用于消解样品中的碳、硫等有 机成分,盐酸用于消解样品中的金属氧化物、碳酸盐 及氢氧化物等,氢氟酸用于消解样品中的硅成分,过 氧化氢(30%)分解产生的高能态活性氧对有机物 质的破坏特别有利。硝酸与盐酸的逆王水配比溶样 条件更适合 Te 的测定,原因可能在于逆王水中形成 的 H₂[(N₃O₈)Cl]配合物的氧化性很强,并且其阴 离子有很好的配位性,对于 Te 的溶解能力更强,能 够有效地从样品中释放出 Te。

需要指明的是,在实验过程中,有些样品无论使 用何种消解试剂均可得到较好的消解效果,而有些 样品则需要比较苛刻的消解试剂。因此在日常方法 研究过程中,应尽可能多地选择代表性的样品进行 方法研究,使建立的方法适用于不同来源的样品。

2.2 总固溶量的确定

在满足分析灵敏度的前提下,减少试样量可以 降低试液中总固溶物的含量,从而较好地保护质量 分析器,同时也可以降低试样消耗量。另一方面,称 样量太少容易带来较大的称量误差,试样的平行性 及目标分析物的检出限也受影响。对铜精矿、镍精 矿和锌精矿的实验均表明,称取 0.1g 试样,经过适 当前处理后定容至 100mL 可以满足后续测定稳定 性及代表性的要求。

2.3 内标的选择

在 ICP - MS 分析方法中,内标元素发挥着重要的作用,它能有效监测和校正分析信号的短期漂移和长期漂移,并且可以校正一般的基体效应^[27]。基体效应包括传输效应、雾化效应、电离效应和空间电荷效应等。在实际测定时,要求在试样中不存在内标元素且原子量和电离能与分析物相近,通常选用质量数在中间范围(115、113 和 103)并很少存在于试样中的 Rh。本实验中目标分析物的质量数变化

在 69~205 之间,因此以⁸⁹Y、¹⁰³Rh、¹⁸⁵Re、²⁰⁹Bi、²³²Th 作为内标进行预实验。实验结果表明,镍精矿和锌 精矿中的⁸⁹Y和²⁰⁹Bi信号波动大,证明样品中Y和 Bi的含量高,不适合用作内标,25ng/mL的¹⁸⁵Re计 数值仅为 60000cps。综上所述,用¹⁰³Rh 作为Ga、 Ge、Se、Cd、In、Te、La的内标,²³²Th 作为TI的内标; 该内标的选择对于铜精矿、镍精矿和锌精矿均适用。

2.4 质谱干扰的消除

为得到准确的定量结果,必须将干扰排除或降 低到最低程度^[28-30]。本文通过三种方式降低了目 标元素的质谱干扰。一种是选择恰当的目标元素检 测质量数,通常结合相对丰度最大及干扰最少的原 则选择目标元素的检测质量数,但 Se 丰度较大的三 个质量数对应的同位素 80、78、76 受 Ar,的干扰, ¹¹⁴Cd和¹¹²Cd 受 Sn 的干扰,¹³⁰Te 受 Ba 的干扰,因 此,本方法选用⁸²Se 作为 Se 的测定质量数,¹¹¹Cd 作 为 Cd 的测定质量数,¹²⁸ Te 作为 Te 的测定质量数。 第二种方式是通过调谐仪器使双电荷和氧化物干扰 降至3%以下。对质谱干扰仍然比较严重的元素, 采用第三种干扰消除方式,即无需外接额外的仪器 装置、可在已有的设备中通过软件设置而方便实现 干扰消除的数学校正方程消除质谱干扰^[31]。铜精 矿、镍精矿和锌精矿中目标元素测定的质谱干扰,均 可以利用同样的方式消除。8种目标元素的选定同 位素、相对丰度、质谱干扰及干扰校正方程列干 表4中。

3 结论

实验表明微波消解 ICP - MS 法适用于测定金 属硫化矿中 8 种稀散元素的含量,方法检出限低,准 确度和精密度高,线性范围宽,基体效应可有效消 除,可实现多种稀散元素的同时测定。本研究以铜

表4 待测元素的选定同位素、相对丰度、质谱干扰及相应的数学校正方程

Table 4 Determination isotope, relative intensity, mass spectrum interference and correction equation of target elements

稀散元素	测量质量数	相对丰度	质谱干扰	校正方程
Ga	68.9257	60.1	ArP, ClO ₂ , VO, La ⁺⁺ , Ce ⁺⁺ , Ba ⁺⁺ , La ⁺⁺	-
Ge	73.9219	36.3	Se, ArS, Nd ^{+ +} , Sm ^{+ +} , Sm ^{+ +}	$-$ 0.116645 \times^{77} Se
Se	81.9167	8.7	Kr, BrH, Ar ₂ H, Ho ⁺⁺ , Dy ⁺⁺ , Er ⁺⁺	$-1.007833 \times^{83} \text{Kr}$
Cd	110.904	12.8	MoO	-
In	114.904	95.7	Sn, MoO	- 0.014038 × ¹¹⁸ Sn
Те	127.905	31.7	Xe, MoO_2	$-$ 0.072617 \times^{129} Xe
La	138.906	99.9	-	-
Tl	204.975	70.3	-	-

注:"-"代表没有质谱干扰因素或不能用校正方程来消除质谱干扰。

精矿、镍精矿、锌精矿作为代表样品,对影响其中稀 散元素测试结果的因素包括样品处理条件和仪器分 析条件进行了探索,确定了总固溶量、内标、质谱干 扰消除的条件在三种金属硫化矿中均一致,明确了样 品前处理用酸体系的选择是此类测试实验的关键。

4 参考文献

 [1] 程秀花,唐南安,张明祖,等.稀有分散元素分析方法的研究进展[J].理化检验(化学分册),2013,49(6): 757-764.

> Cheng X H, Tang N A, Zhang M Z, et al. Recent advances of researches on analytical methods for rare and dispersed elements [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49 (6): 757 – 764.

- [2] 程秀花,黎卫亮,郑民奇,等. 自制氢化物发生装置与 电感耦合等离子体质谱仪联用测定地质样品中的稀 散元素锗和碲[J]. 岩矿测试,2016,35(3):265-270.
 Cheng X H, Li W L, Zheng M Q, et al. Determination of germanium and tellurium in geological samples by a self
 developed hydride generation device paired with inductively coupled plasma - mass spectrometer [J].
 Rock and Mineral Analysis,2016,35(3):265-270.
- [3] 杨俊衡. 微波消解试样 原子荧光光谱法测定土壤中 硒碲[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(3): 240-242.

Yang J H. Microwave – assisted sample digestion AFS determination of Se and Te in soil[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008,44(3):240-242.

- [4] Thangavel S, Dash K, Dhavile S M, et al. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high – purity nickel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP – OES) [J]. Talanta, 2015,131:505 – 509.
- [5] 程秀花,黎卫亮,王海蓉,等.封闭酸溶样 ICP MS 法 直接测定地质样品中镓、铟、铊、锗[J].分析试验室, 2015,34(10):1204 - 1208.

Cheng X H, Li W L, Wang H R, et al. Determination of gallium, thallium and germanium in geological samples after pressurized acid digestion by in inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(10):1204 – 1208.

[6] 王佳翰,汤凯,向懋笔,等.密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定铅矿石中痕量镓铟铊镉锗[J].冶金分析,2018,38(12):19-25.

Wang J H, Tang K, Xiang M B, et al. Determination of — 636 — tracegallium, indium, thallum, cadmium and germaniumin lead ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with closed digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(12): 19-25.

- [7] 张洁,阳国运.树脂交换分离-电感耦合等离子体质 谱法测定铅锌矿中钨钼锡锗硒碲[J]. 岩矿测试, 2018,37(6):657-663.
 Zhang J, Yang G Y. Determination of tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium and tellurium in lead - zinc ore by inductively coupled plasma - mass spectrometry with resin exchange separation [J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(6):657-663.
- [8] 陈浩凤,于亚辉,刘军,等.电感耦合等离子体质谱法 测定多金属矿中铟和铊[J].理化检验(化学分册), 2018,54(2):220-222.
 Chen HF,YuYH,LiuJ,et al. Determination of indium and bismuth in polymetallic ore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2018, 54(2):220-222.
- [9] Satyanarayanan M, Balaram V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1):1-15.
- [10] 李湘,王雪枫,王奎,等. 氢化物发生 原子荧光光谱 法同时测定铜精矿中硒和碲的含量[J]. 理化检验 (化学分册),2017,53(1):64-67.
 Li X, Wang X F, Wang K, et al. Simultaneous determination of Se and Te in copper concentrate by HG - AFS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis),2017,53(1):64-67.
- [11] 黎香荣,罗明贵,韦新红. 微波消解 电感耦合等离子体质谱法测定锌精矿中痕量铊[J]. 冶金分析, 2016,36(7):74-78.
 Li X R, Luo M G, Wei X H. Determination of trace thallium in zinc concentrate by microwave digestion inductively coupled plasm mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2016,36(7):74-78.
- [12] 李超,刘英波,刘维理. 电感耦合等离子体质谱法测 定铅精矿和锌精矿中铊的含量[J]. 云南冶金,2016, 45(4):66-70.

Li C, Liu Y B, Liu W L. The determination on thallium content in lead and zinc concentrate by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Yunnan Metallurgy,2016,45(4):66-70.

[13] 王洪桂,陶丽萍,胡兰基.微波消解-电感耦合等离 子体质谱法(ICP-MS)测定锌精矿中的铟和锗[J]. 中国无机分析化学,2015,5(1):38-40.

Wang H G, Tao L P, Hu L J. Determination of indium and germanium in zinc concentrate by microwave digestion – ICP – MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(1):38 – 40.

[14] 陈永欣,黎香荣,谢毓群,等. 微波消解 - 等离子体发射光谱法测定含铜物料中9种组分[J]. 岩矿测试, 2011,30(2):200-204.

Chen Y X, Li X R, Xie Y Q, et al. Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometric determination of 9 components in materials containing copper with microwave – assisted digestion [J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(2):200–204.

- [15] 杨丽飞,苏明跃,郭芬. 铜精矿样品的高压密封微波 消解方法研究[J]. 冶金分析,2011,31(11):58-62.
 Yang L F,Su M Y,Guo F. Study on high pressure sealed microwave digestion method of copper concentrate samples
 [J]. Metallurgical Analysis,2011,31(11):58-62.
- [16] 陈玉红,王海舟,张华,等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定铝合金中多元素[J]. 冶金分析,2008, 28(7):1-6.

Chen Y H, Wang H Z, Zhang H, et al. Determination of multi – elements in aluminum alloys by using microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2008,28(7):1-6.

[17] 陈波,刘洪青,邢应香. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锗硒碲[J]. 岩矿测试,2014,33
 (2):192-196.

Chen B, Liu H Q, Xing Y X. Simultaneous determination of Ge, Se and Te in geological samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(2):192 – 196.

[18] 任丽.密闭消解 - ICP - MS 法测定地质样品中稀有、
 稀土、稀散元素[J].新疆有色金属,2018,41(2):
 93-95.

Ren L. Determination of rare, rare earth and rare elements in geological samples by closed digestion – ICP – MS [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2018, 41 (2): 93 – 95.

- [19] 雷超海.微波消解 ICP MS 法测定昆布中 15 种稀 土元素[J].广州化工,2017,45(5):68-69.
 Lei C H. Determination of 15 rare earth elements in Ecklonia Kurome determinated with microwave digestion - ICP - MS[J]. Guangzhou Chemical Industry,2017,45 (5):68-69.
- [20] 叶青,刘林海,肖莉红.湿法消解和微波消解微量滴 定法测定铜试样中铜的含量[J].岩矿测试,2007,26
 (6):493-494.

Ye Q, Liu L H, Xiao L H. Determination of copper – containing samples by micro – titrimetry with wet digestion and microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis,2007,26(6):493 – 494.

[21] 于亚辉,李振,陈浩凤,等. 电感耦合等离子体质谱法 测定岩石中的稀散元素锗[J]. 当代化工,2016,45
(2):432-434.
Yu Y H, Li Z, Chen H F, et al. Determination of dilute element Ge in rock by inductively coupled plasma – mass

spectrometry [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016,45(2):432-434.

- [22] 李华玲,郑荣华,沈加林. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的微量锗[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(9):1101-1103.
 Li H L,Zheng R H,Shen J L. High resolution ICP MS determination of trace amout of germanium in geological samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50 (9): 1101-1103.
- [23] 王洪桂,肖娟,陶丽萍. 微波消解 ICP MS 测试铅精 矿中的铟和锗[J]. 中国非金属矿工业导刊,2015 (1):22-23.

Wang H G,Xiao J,Tao L P. Microwave digestion ICP – MS test of indium and germanium in Pb concentrate[J]. China Non – Metallic Mining Industry Guide,2015(1):22 – 23.

- [24] 蒋天成,刘守廷,梁利诚,等. 微波消解 ICP MS 法测定广西北部湾海鸭蛋中硒和锗的含量[J]. 化学分析 计量,2012,21(4):27-30.
 Jiang T C, Liu S T, Liang L C, et al. Determination of selenium and germanium in sea duck eggs from Guangxi Beibu Gulf by microwave digestion - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage,2012,21(4):27-30.
- [25] 赵小龙,燕娜,侍金敏,等. 微波消解 电感耦合等离子体质谱法测定镍精矿中 Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、La 和Tl[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(9): 1031 1035.
 Zhao X L, Yan N, Shi J M, et al. Determination of Ga,

Ge,Se,Cd,In,Te,La and Tl in nickel concentrates by ICP – MS combined with microwave digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2017,53(9):1031-1035.

[26] 燕娜,赵生国,赵伟,等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱测定铜精矿中7种稀有金属元素[J]. 岩矿测试,2014,33(2):197-202.
Yan N,Zhao S G,Zhao W, et al. Determination of seven rare metal elements in copper concentrates by inductively coupled plasma - mass spectrometry combined with --- 637 ---

microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014,33(2):197-202.

[27] 李冰,周剑雄,詹秀春.无机多元素现代仪器分析技术[J].地质学报,2011,85(11):1878-1916.
Li B, Zhou J X, Zhan X C. Inorganic multi - element modern instrument analysis technology [J]. Acta

Geologica Sinica, 2011, 85(11):1878 – 1916.

[28] 孙朝阳,董利明,贺颖婷,等. 电感耦合等离子体质谱 法测定地质样品中钪镓锗铟镉铊时的干扰及其消除 方法[J]. 理化检验(化学分册),2016,52(9): 1026-1030.

Sun C Y, Dong L M, He Y T, et al. Elimination of interferences in ICP – MS determination of Se, Ga, Ge, In, Cd and Tl in geological samples[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016,52(9):1026 – 1030.

 [29] 熊英,吴赫,王龙山. 电感耦合等离子体质谱法同时 测定铜铅锌矿石中微量元素镓铟铊钨钼的干扰消除
 [J]. 岩矿测试,2011,30(1):7-11. Xiong Y, Wu H, Wang L S. Elimination of interference in simultaneous determination of trace Ga, In, Ta, W and Mo in copper, lead and zinc ores by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 7-11.

- [30] 赵小学,张霖琳,张建平,等. ICP MS 在环境分析中的质谱干扰及其消除[J].中国环境监测,2014,30 (3):101-106.
 Zhao X X, Zhang L L, Zhang J P, et al. Spectral interference and elimination of environmental analysis with ICP MS[J]. Environmental Monitoring in China, 2014,30(3):101-106.
- [31] 李国榕,王亚平,孙元方,等. 电感耦合等离子体质谱 法测定地质样品中稀散元素铬镓铟碲铊[J]. 岩矿测 试,2010,29(3):255-258.
 Li G R, Wang Y P, Sun Y F, et al. Determination of Cr, Ga, In, Te and Tl in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2010,29(3):255-258.

Determination of Dispersed Elements in Metal Sulfide Ores by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry Using Microwave Digestion

SHI Jin – min¹, FENG Ting – jian², FU Peng – fei¹, TANG Yong – wu³, CHEN Da – lin³, ZHANG Chun – xiang², YAN Na^{1*}

(1. Lanzhou Customs Technology Center, Lanzhou 730010, China;

- 2. Gansu Co., LTD, China Inspection and Certification Group, Lanzhou 730010, China;
- 3. Jinchuan Group Co. LTD, Jinchuan 737100, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The simultaneous determination of multiple dispersed elements in metal sulfide ores was realized by microwave digestion ICP MS.
- (2) Total amount of solid solution, internal standard, mass spectrum interference removal conditions were consistent in three types of metal sulfide ores.
- (3) The choice of pretreatment acid was the key to the determination of metal sulfide ores by microwave digestion ICP MS.



ICP-MS analysis

ABSTRACT

BACKGROUND: Copper nickel and zinc concentrates all belong to metal sulfide minerals and are import commodities. The rapid and accurate analysis of dispersed elements in these samples is beneficial to the comprehensive utilization of mineral. However, the content of rare elements in such minerals is extremely low, and the properties of each element are different. In particular, Ge and Se cannot be precisely determined due to volatilization loss in wet digestion, and it is difficult to simultaneously measure various elements.

OBJECTIVES: To simultaneously determine the various elements in the sample.

METHODS: Copper, zinc and nickel concentrates were used as representative sulfide minerals. The sample was pre – sealed by microwave digestion, and the content of rare elements was determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS). Simultaneous determination of various elements was realized. The experimental conditions of total solid solution, internal standard, mass spectrum interference elimination and pretreatment acid selection were compared.

RESULTS: During determination of Ga, Ge, Se, Cd, In, Te, La and Tl by microwave digestion in ICP – MS analysis, total amount of solid solution, internal standard, and mass spectrum interference elimination conditions was consistent in three types of metal sulfide ores. Unfortunately, the acid types were not the same. $HNO_3 - HCl - HF - H_2 O_2$ system was more suitable for measuring Ga, Ge, Se, Cd, In, Te, La and Tl in nickel and zinc concentrates, and Ga, Ge, Se, Cd, In, La and Tl in copper concentrate. The recoveries of these elements ranged from 85.5% to 116.6%. The HCl – HNO_3 (3 : 1) system was more suitable for detecting Te in copper concentrate.

CONCLUSIONS: The method is simple, and the simultaneous determination of multiple elements is realized. Other factors of the method are the same, the acid digestion system is the key to selection.

KEY WORDS: nickel concentrate; copper concentrate; zinc concentrate; rare and dispersed elements; acid dissolution; aqua regia; microwave digestion; inductively coupled plasma – mass spectrometry